

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-179949

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>G 03 C 7/38  
C 07 D 495/04

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

7915-2H  
8415-4C

⑬ 公開 平成4年(1992)6月26日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全25頁)

⑭ 発明の名称 新規な色素形成カプラーおよび該カプラーを用いたハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑰ 特 願 平2-307241

⑱ 出 願 平2(1990)11月15日

⑳ 発 明 者 佐 藤 幸 蔵 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

㉑ 発 明 者 竹 内 深 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

㉒ 発 明 者 石 井 善 雄 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

㉓ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

㉔ 代 理 人 弁理士 深沢 敏男 外3名

## 明 細 書

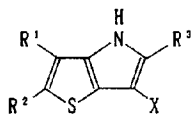
## 1. 発明の名称

新規な色素形成カプラーおよび該カプラーを用いたハロゲン化銀カラー写真感光材料

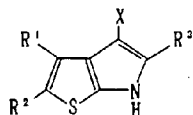
## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(I)または(II)で表される色素形成カプラー。

一般式(I)



一般式(II)



(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、各々独立に、水素原子又は置換基を表し、Xは水素原子または芳香族第1級アミン誘導体の酸化体とのカップリング反応により離脱し得る基を表す。)

(2) 請求項(1)記載の色素形成カプラーを少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料などに用いられる新規な色素形成カプラー及び該カプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

(従来の技術)

ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、イエロー、マゼンタおよびシアンに発色する色素形成カプラーと発色現像主薬との反応を利用して減色法により、カラー画像を形成する方式が最も広く実用されている。

近年、ハロゲン化銀カラー写真感光材料では、色再現性向上や画像堅牢性向上の観点から色素形成カプラーの改良研究が盛んに行われているが、発色現像主薬の制約があり未だ十分な改良がなされたとは言い難い。

特に、シアノカブラーに関しては、従来から一貫してフェノール系またはナフトール系カブラーが用いられているが、これらのカブラーから生成する色素は、青色および緑色領域に不要な吸収を有しており、色再現性向上の大きな壁となっていた。

最近、含窒素複素環を有する新しい骨格のシアノ色素形成カブラーの研究が活発に行われており、種々の複素環化合物が提案されている。例えば、特開昭63-226,653号に記載されているジフェニルイミダゾール系カブラー、特開昭63-199,352号、同63-250,649号、同63-250,650号、同64-554号、同64-555号、特開平1-105,250号、同1-105,251号等に記載のピラゾロアゾール系カブラー等である。これらのカブラーは、いずれも色再現性改良をうたったものであり、生成色素の吸収特性が優れていることを特徴としている。

しかし、上記のカブラーから生成する色素は吸収波長が短波長側にかたよっていたり、光や熱に対する堅牢性が劣っているという欠点を有してお

り、また、カブラー自身のカップリング活性が小さいといった実用上、重大な問題点を有していた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は第一に、吸収特性が優れた発色色素を与える新規なカブラーを提供することにある。

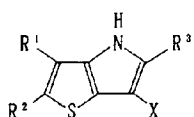
本発明の第二の目的は、堅牢性の良好な発色色素を与える新規なカブラーを提供することにある。

さらに本発明の第三の目的は、前述の従来カブラーの問題点を改良した、色再現性に優れ、かつ色像が堅牢なハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

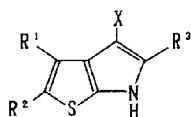
(課題を解決するための手段)

本発明の上記諸目的は、下記一般式(I)または(II)で表される色素形成カブラー、および該色素形成カブラーを少なくとも1種含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料によって達成された。

一般式(I)



一般式(II)



(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、各々独立に、水素原子又は置換基を表し、Xは水素原子または芳香族第1級アミン誘導体の酸化体とのカップリング反応により離脱し得る基(以下、「離脱基」という。)を表す。)

以下に本発明の色素形成カブラーについてさらに詳しく述べる。

一般式(I)および(II)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、各々独立に、水素原子又は置換基を表し、置換基としては、例えばハロゲン原子、脂肪族基(好ましくは炭素数1~36)、芳香族基(好まし

くは炭素数6~36、例えばフェニル、ナフチル)、複素環基(例えば3-ピリジル、2-フリル)、アルコキシ基(例えばメトキシ、2-メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(例えば2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ、2-クロロフェノキシ、4-シアノフェノキシ)、アルケニルオキシ基(例えば2-プロペニルオキシ)、アミノ基(例えばブチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチルアニリノ)、アシル基(例えばアセチル、ベンゾイル)、脂肪族もしくは芳香族オキシカルボニル基(例えばブトキシカルボニル、フェノキシカルボニル)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ)、脂肪族もしくは芳香族オキシスルホニル基(例えばブトキシスルホニル)、脂肪族もしくは芳香族スルホニルオキシ基(例えばトルエンスルホニルオキシ)、アミド基(例えばアセチルアミノ)、カルバモイル基(例えばエチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド)、スルファモイル基(例えばブチ

ルスルファモイル)、スルファミド基(例えばジプロピルスルファモイルアミノ)、イミド基(例えばサクシンイミド、ヒダントイル)、ウレイド基(例えばフェニルウレイド、ジメチルウレイド)、脂肪族もしくは芳香族スルホニル基(例えばメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、脂肪族もしくは芳香族チオ基(例えばエチルチオ、フェニルチオ)、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基、スルホ基、ホスホ基、ホスホリル基などを表す。

本明細書中“脂肪族基”とは直鎖状、分岐状もしくは環状の脂肪族炭化水素基を表し、アルキル、アルケニル、アルキニル基など飽和、不飽和のもの及び更に置換されているものを含有する意味である。その代表例を挙げるとメチル、エチル、ブチル、ドデシル、オクタデシル、アイコセニル、iso-プロピル、tert-ブチル、tert-オクチル、tert-ドデシル、シクロヘキシル、シクロペンチル、アリル、ビニル、2-ヘキサデセニル、プロパルギル、シアノエチル、トリクロロメチルなど

(例えばトリフルオロメタンスルホニル、ジフルオロメタンスルホニル、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、 $\sigma$ 、0.1以上の電子吸引性基で置換されたアルキル基(例えばトリクロロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、トリフルオロメチルチオメチル、トリフルオロメタンスルホニルメチル、パーフルオロブチル)、 $\sigma$ 、0.1以上の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えばペンタクロロフェニル、ペンタフルオロフェニル)、ヘテロ環残基(例えば1-テトラゾリル)、 $\sigma$ 、0.1以上の電子吸引性基で置換されたアミノ基(例えばジトリフルオロメチルアミノ)、 $\sigma$ 、0.1以上の電子吸引性基で置換されたアルコキシ基(例えばトリフルオロメトキシ)、などが挙げられる。

Xは水素原子または離脱基を表す。離脱基の具体例を挙げると、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素)、アルコキシ基(例えばエトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエチルカルバモイルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メチルスル

がある。

$R^2$ 、 $R^3$ は好ましくは置換基であり、更に好ましくは現像主薬の酸化体とのカップリング反応により実質的に離脱しない置換基であり、特に好ましくは、ハメットの置換基定数 $\sigma$ の値が0.35以上の電子吸引性基である。

ここでいうハメットの置換基定数 $\sigma$ の値としてはHansch, C. Leoらの報告(例えばJ. Med. Chem. 16, 1207(1973); *ibid.*, 20, 304(1977))に記載の値を用いるのが好ましい。

$\sigma$ の値が0.35以上の電子吸引性基(原子も含む)としては、シアノ基、脂肪族・芳香族アシル基(例えばホルミル、アセチル、ベンゾイル)、カルボキシ基、カルバモイル基(例えばカルバモイル、メチルカルバモイル)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ジフェニルメチルカルボニル)、ニトロ基、ホスホ基、ホスホリル基(例えばジメトキシホスホリル、ジフェニルホスホリル)、スルファモイル基、脂肪族・芳香族スルホニル基

ホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば4-クロロフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、脂肪族もしくは芳香族スルホニルオキシ基(例えばメタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ)、アシルアミノ基(例えばジクロロアセチルアミノ、ヘプタフルオロブチルアミノ)、脂肪族もしくは芳香族スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えばエトキシカルボニルオキシ、ベンジルオキシカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(例えばフェノキシカルボニルオキシ)、脂肪族、芳香族もしくは複素環チオ基(例えばエチルチオ、フェニルチオ、テトラゾリルチオ)、カルバモイルアミノ基(例えばN-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ)、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基(例えばイミダゾリル、ピラゾリル、

トリアゾリル、1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-ピリジル)、イミド基(例えばスクシンイミド、ヒダントイニル)、芳香族アゾ基(例えばフェニルアゾ)等がある。これらの基はさらに $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の置換基として許容された基で置換されていてもよい。また炭素原子を介して結合した離脱基としてアルデヒド類またはケトン類で四当量カプラーを縮合して得られるビス型カプラーがある。本発明の離脱基は現像抑制剤、現像促進剤など写真的有用基を含んでいてもよい。

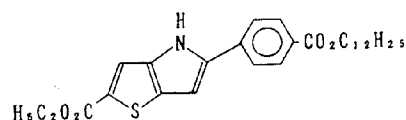
一般式(I)又は(II)で表わされるカプラーは、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に含有させる、いわゆる内型カプラーとしても、発色現像液の内に含有させる、いわゆる外型カプラーとしても使用することができる。内型カプラーとして使用するカプラーとしては、一般式(I)又は(II)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、Xの少なくとも1つが総炭素数10~50であることが好ましい。

本発明においては、一般式(I)で表わされるカプラーが特に好ましい。

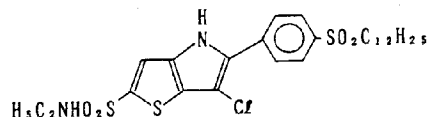
本発明のカプラーはシアンカプラーとして有効である。

以下に本発明のカプラーの具体例を示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

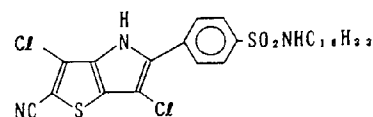
(1)



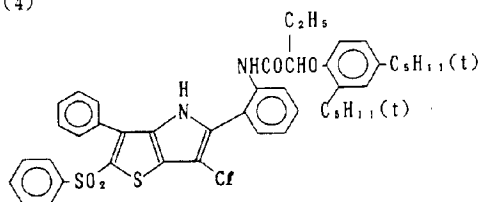
(2)



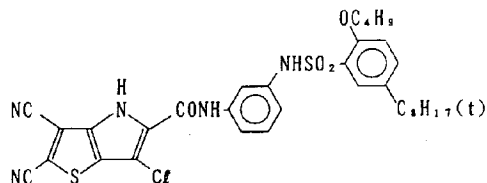
(3)



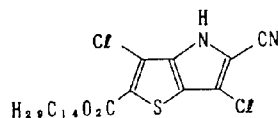
(4)



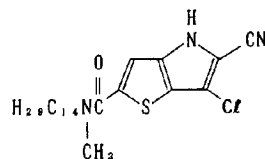
(7)



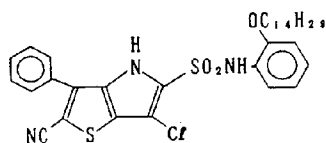
(5)



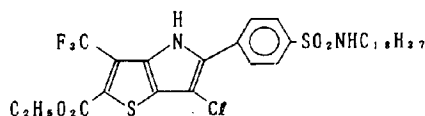
(8)



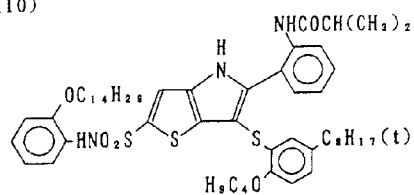
(6)



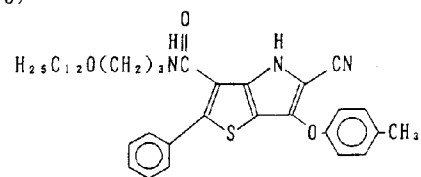
(9)



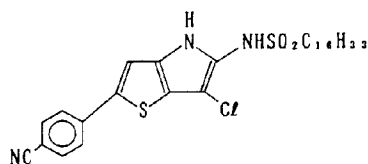
(10)



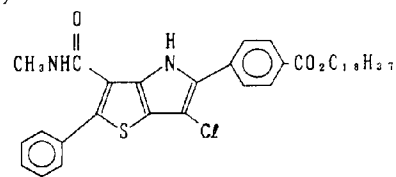
(13)



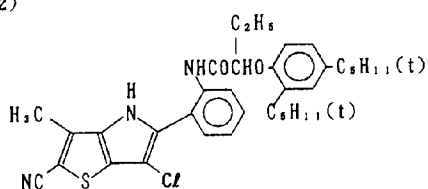
(11)



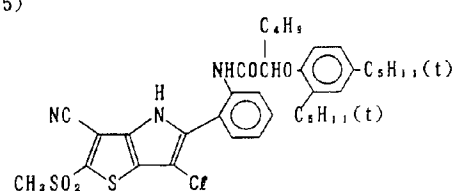
(14)



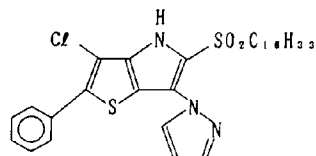
(12)



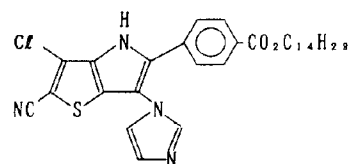
(15)



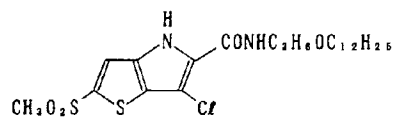
(16)



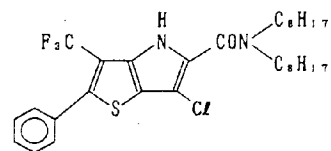
(19)



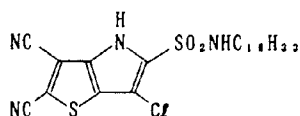
(17)



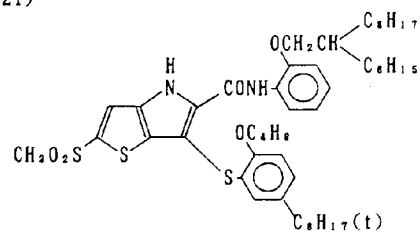
(20)



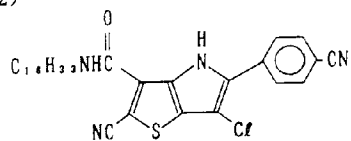
(18)



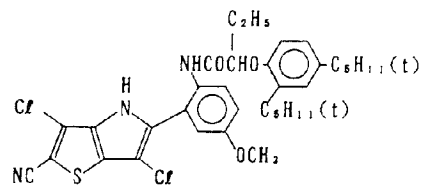
(21)



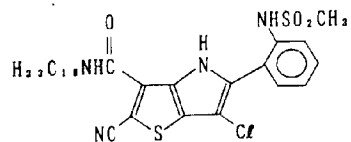
(22)



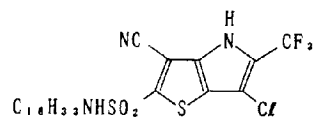
(25)



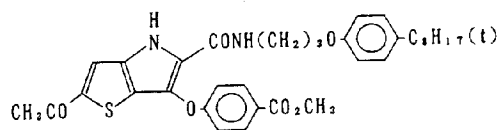
(23)



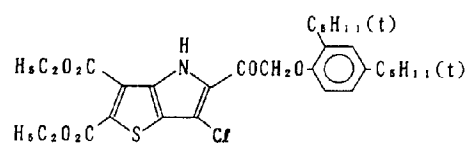
(26)



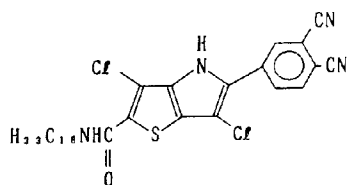
(24)



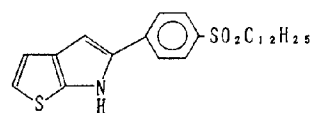
(27)



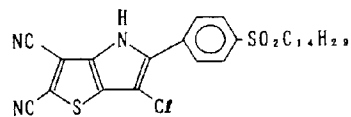
(28)



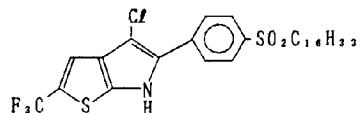
(31)



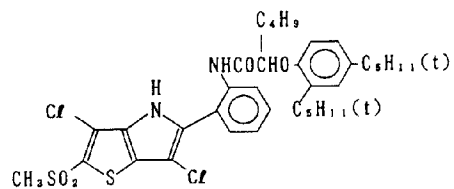
(29)



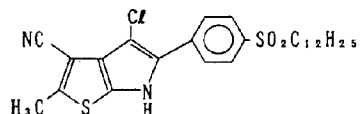
(32)



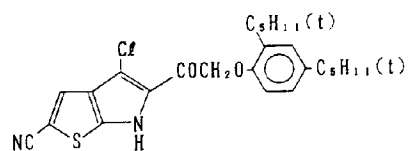
(30)



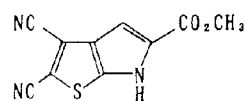
(33)



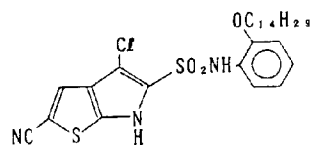
(34)



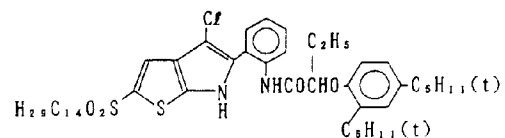
(37)



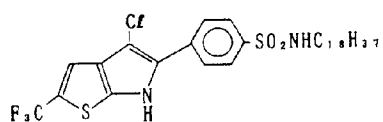
(35)



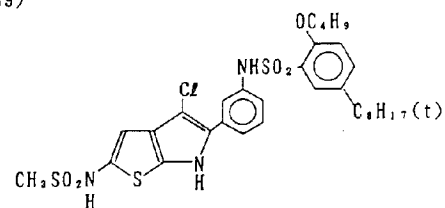
(38)



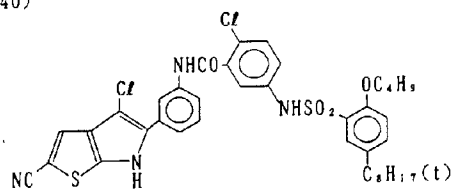
(36)



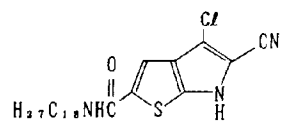
(39)



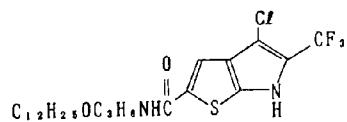
(40)



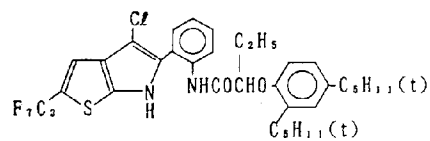
(43)



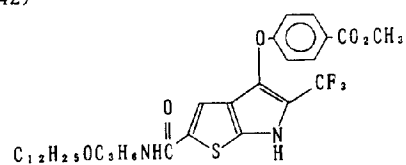
(41)



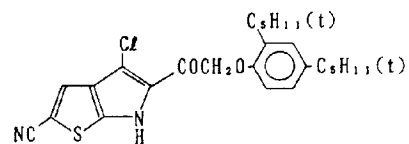
(44)



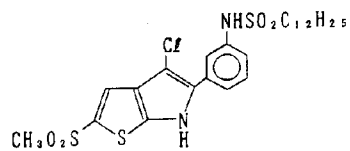
(42)



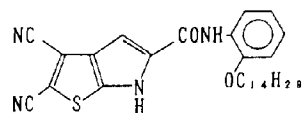
(45)



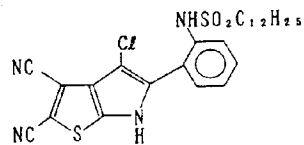
(46)



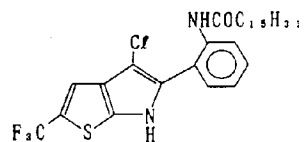
(49)



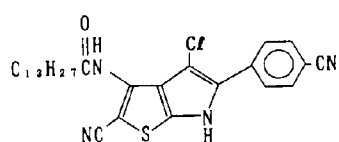
(47)



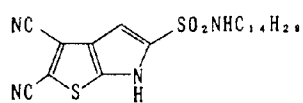
(50)



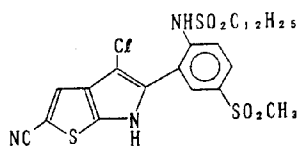
(48)



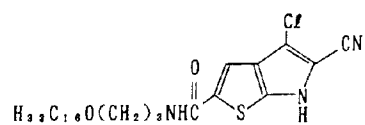
(51)



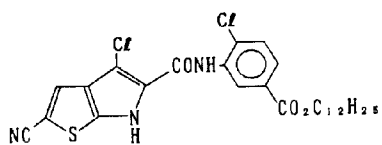
(52)



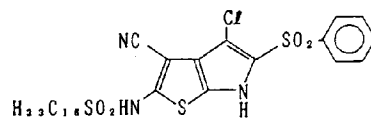
(55)



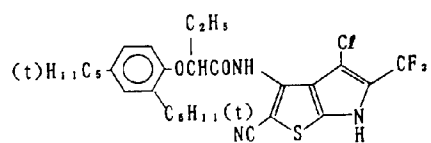
(53)



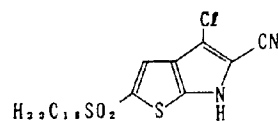
(56)



(54)

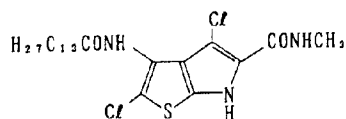


(57)

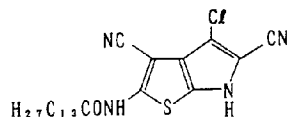




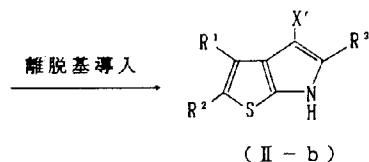
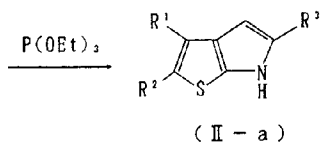
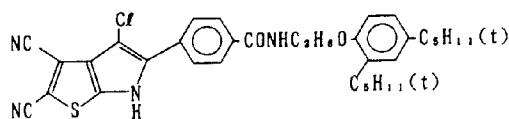
(58)



(59)



(60)



(上記において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は一般式 (I) および (II) におけるそれと同義である。 $X'$ は一般式 (I) および (II) のXにおける離脱基を表す。)

尚、上記合成スキーム1および2における出発原料は公知であり、市販品として入手可能である。

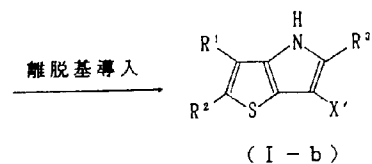
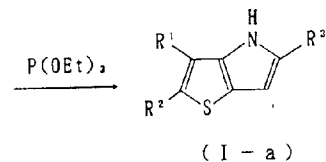
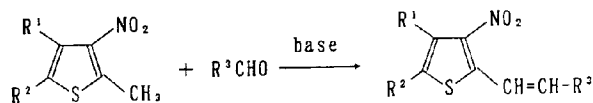
また、離脱基導入の方法は、導入される離脱基の種類により、以下のような4つの方法が挙げられる。

①離脱基がハロゲン原子の場合：

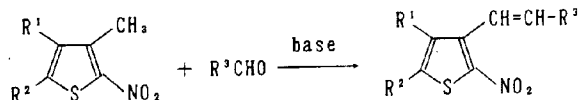
最も一般的なハロゲン原子は塩素原子であり、式 (I - a) もしくは (II - a) の化合物 (四当

本発明の一般式 (I) および (II) で表わされる色素形成カプラーは、それぞれ以下の合成スキーム1および2に従って合成することができる。

合成スキーム1：



合成スキーム2：



量カプラー) を、ハロゲン化炭化水素溶媒 (例えば、クロロホルム、塩化メチレン等) 中で、塩化スルフルル、N-クロロスクシンイミド等で塩素化することにより得られる。

②離脱基が酸素原子を介した離脱基の場合：

(1)四当量カプラーのカップリング位をハロゲン化し、塩基の存在下でフェノール類化合物と反応させる方法と、(2)四当量カプラーのカップリング位ヒドロキシ体と活性ハロゲン化合物とを塩基の存在下で反応させる方法とがある。

③離脱基が硫黄原子を介した離脱基の場合：

(1)四当量カプラーと離脱基となるスルフェニルクロリドとを塩基の存在下または塩基なしで反応させる方法と、(2)四当量カプラーのカップリング位にメルカプト基を導入し、このメルカプト基にハライドを作用させる方法とがある。

④離脱基が窒素原子を介した離脱基の場合：

(1)四当量カプラーのカップリング位を適当なニトロソ化剤でニトロソ化し、それを適当な方法で還元 (例えば、Pd-炭素等を触媒とする水素添加

法、塩化第一錫等を使用した化学還元法)し、その後、各種ハライドと作用させる方法と、(2)四当量カブラーのカップリング位を適当なハロゲン化剤(例えば塩化スルフル)でハロゲン化し、その後、特公昭56-45135号記載の方法で窒素ヘテロ環を適当な塩基触媒の存在下で置換させる方法と、(3)6 $\pi$ または10 $\pi$ 電子系芳香族窒素ヘテロ環を、ハロゲン化されたカブラーに、非プロトン性極性溶媒の存在下または不存在下で、導入する方法とがある。

以上の離脱基導入の方法は、米国特許第3,894,875号、同3,933,501号、同4,296,199号、同3,227,554号、同3,476,563号、同4,296,200号、同4,234,678号、同4,228,233号、同4,351,897号、同4,264,723号、同4,366,237号、同3,408,194号、同3,725,067号、同3,419,391号、同3,926,631号、特公昭56-45135号、同57-36577号、同

ボン酸エチル5.38g(25.0mmol)のエタノール50ml溶液にピロリジン1mlを加え、4-ドデシルオキシカルボニルベンズアルデヒド7.96g(25.0mmol)を滴下した。8時間加熱還流後、通常の後処理をした。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、7.01g(13.6mmol)の5-[2-(4-ドデシルオキシカルボニルフェニル)ビニル]-4-ニトロ-2-チオフェンカルボン酸エチルを得た。収率54.4%。

#### (1-3) カブラー(1)の合成

5-[2-(4-ドデシルオキシカルボニルフェニル)ビニル]-4-ニトロ-2-チオフェンカルボン酸エチル5.16g(10.0mmol)を亜リン酸トリエチル10.0gに溶解し、5時間加熱還流後、通常の後処理をした。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、2.19g(4.53mmol)のカブラー(1)を得た。収率45.3%。融点128~132℃。

#### 合成例2 (カブラー(31)の合成)

(2-1) 3-[2-(4-ドデシルスルホニルフェニル)ビニル]-2-ニトロチオフェンの

特開昭57-70871号、同57-96343号、同53-52423号、同51-105820号、同53-129035号、同54-48540号等を参照することができる。

以下に本発明の代表的カブラーについて合成例を示す。

#### 合成例1 (カブラー(1)の合成)

(1-1) 5-メチル-4-ニトロ-2-チオフェンカルボン酸エチルの合成

5-メチル-2-チオフェンカルボン酸エチル18.7g(0.110mol)を無水酢酸50mlに溶解し、氷冷下、発煙硝酸40mlと無水酢酸50mlの混合溶液を滴下した。3時間攪拌後通常の後処理をした。減圧蒸留し、14.3g(66.4mmol)の5-メチル-4-ニトロ-2-チオフェンカルボン酸エチルを得た。沸点120~122℃/0.09mmHg。収率60.4%。

(1-2) 5-[2-(4-ドデシルオキシカルボニルフェニル)ビニル]-4-ニトロ-2-チオフェンカルボン酸エチルの合成

5-メチル-4-ニトロ-2-チオフェンカル

#### 合成

3-メチル-2-ニトロチオフェン14.3g(0.100mol)のエタノール100ml溶液にジアザビスクロウンデセン(DBU)1.0mlを加え、4-ドデシルスルホニルベンズアルデヒド67.7g(0.200mol)を滴下した。8時間加熱還流後、通常の後処理をした。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、15.3g(33.0mmol)の3-[2-(4-ドデシルスルホニルフェニル)ビニル]-2-ニトロチオフェンを得た。収率33.0%。

#### (2-2) カブラー(31)の合成

3-[2-(4-ドデシルスルホニルフェニル)ビニル]-2-ニトロチオフェン13.9g(30.0mmol)を亜リン酸トリエチル20.0gに溶解し、5時間加熱還流後、通常の後処理をした。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、4.58g(10.6mmol)のカブラー(31)を得た。収率35.4%。融点136~139℃。

本発明の一般式(I)又は(II)で表わされるカブラーは、芳香族第1級アミン誘導体の酸化体

とカップリング反応し、色素を形成する。このものをシアン色素として各種用途（例えば、フィルター、塗料、インキ、画像および情報記録又は印刷用の染料として）に用いることもできる。

本発明の一般式（Ⅰ）又は（Ⅱ）で表わされるカプラーをハロゲン化銀感光材料に適用する場合には、本発明のカプラーを含有する層を支持体上に少なくとも1層有すればよく、本発明のカプラーを含有する層としては、支持体上の親水性コロイド層であればよい。一般的なカラー感光材料は、支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層および赤感性ハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層ずつこの順で塗設して構成することができるが、これと異なる順序であっても良い。また、赤外感光性ハロゲン化銀乳剤層を前記の感光性乳剤層の少なくとも一つの替りに用いることができる。これらの感光性乳剤層には、それぞれの波長域に感度を有するハロゲン化銀乳剤と、感光する光と補色の関係にある色素を形成するカラーカプラーを含有させることで減色法の色

再現を行うことができる。但し、感光性乳剤層とカラーカプラーの発色色相とは、上記のような対応を持たない構成としても良い。

本発明のカプラーをカラー感光材料に適用する場合には特に赤感性ハロゲン化銀乳剤層に使用することが好ましい。

本発明のカプラーの感光材料への添加量は、ハロゲン化銀1モル当り  $1 \times 10^{-3}$  モル～1モル、好ましくは、 $2 \times 10^{-3}$  モル～ $3 \times 10^{-1}$  モルである。

また、本発明のカプラーがアルカリ水溶液可溶の場合には、現像主薬やその他の添加剤とともにアルカリ水溶液に溶解し、いわゆる外型現像として色素画像形成に用いることができる。その場合の添加量は、発色現像液1ℓ当り0.0005～0.05モル、好ましくは0.005～0.02モルである。

本発明のカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入でき、高沸点有機溶媒（必要に応じて低沸点有機溶媒を併用）に溶解し、ゼラチン水溶液に乳化分散してハロゲン化銀乳剤に添加する水中油滴分散法が好ましい。

水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されている。また、ポリマー分散法の1つとしてのラテックス分散法の工程、効果、含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4,199,363号、西独特許出願第(OLS)2,541,274号、同2,541,230号、特公昭53-41091号及び欧州特許公開第029104号等に記載されており、また有機溶媒可溶性ポリマーによる分散法についてはPCT国際公開番号WO88/00723号明細書に記載されている。

前述の水中油滴分散法に用いることのできる高沸点有機溶媒としては、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチルプロピル）フタレート）、リン酸又はホスホン酸のエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、

2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート）、安息香酸エステル類（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2,4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート）、アミド類（例えば、N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド）、アルコール類（イソステアリアルアルコールなど）、脂肪酸エステル類（例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、塩素化パラフィン類（塩素含有量10%～80%のパラフィン類）、トリメチン酸エステル類（例えば、

トリメシン酸トリブチル〕、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類〔例えば、2, 4-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール〕、カルボン酸類〔例えば、2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸〕、アルキルリン酸類〔例えば、ジ-(2-エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸〕等が挙げられる。また補助溶媒として沸点が30℃以上約160℃以下の有機溶剤〔例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミド〕を併用してもよい。

本発明のカプラーには、前記の中でもいわゆる極性の高沸点有機溶媒が好ましく、中でもアミド類が好ましい。アミド類の高沸点有機溶媒としては、上記例の他に米国特許第2,322,027号、同4,127,413号、同4,745,049号等に記載されている。

化銀を0.5~30モル%〔好ましくは、2~25モル%〕含有する沃臭化銀乳剤、直接ポジカラー感光材料などには、臭化銀や塩臭化銀乳剤が用いられる。また、迅速処理に適したカラーペーパー用感光材料には塩化銀含有率の高い所謂高塩化銀乳剤が好ましく用いられる。この高塩化銀乳剤の塩化銀含有率は90モル%以上が好ましく、95モル%以上が更に好ましい。

こうした高塩化銀乳剤においては臭化銀局在相を後述するような層状もしくは非層状にハロゲン化銀粒子内部及び/又は表面に有する構造のものが好ましい。上記局在相のハロゲン組成は、臭化銀含有率において少なくとも10モル%のものが好ましく、20モル%を超えるものがより好ましい。そして、これらの局在相は、粒子内部や粒子表面のエッジ、コーナーあるいは面上にあることができるが、一つの好ましい例として、粒子のコーナー部にエピタキシャル成長したものを挙げるることができる。

本発明においては、特に実質的に沃化銀を含ま

なくても比誘電率(25℃、10ヘルツ測定)が約6.5以下、好ましくは5~6.5の高沸点有機溶媒が好ましい。

高沸点有機溶媒はカプラーに対して重量比で0~2.0倍量、好ましくは0~1.0倍量で使用できる。

本発明のカプラーは、例えばカラーペーパー、カラー反転ペーパー、直接ポジカラー感光材料、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転ネガフィルム等に適用できる。中でも、反射支持体を有するカラー感光材料〔例えばカラーペーパー、カラー反転ペーパー〕への適用が好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤としては、沃臭化銀、沃塩臭化銀、臭化銀、塩臭化銀、塩化銀等いかなるハロゲン組成のものでもよい。

好ましいハロゲン組成は適用する感光材料の種類によって異なり、カラーペーパーなどには主として塩臭化銀乳剤が、カラーネガフィルム・カラー反転フィルムのような撮影用感光材料には、沃

ない塩臭化銀もしくは塩化銀よりなるものを好ましく用いることができる。ここで「実質的に沃化銀を含まない」とは、沃化銀含有率が1モル%以下、好ましくは0.2モル%以下のことを言う。

乳剤のハロゲン組成は粒子間で異なっているとしても良くても良いが、粒子間で等しいハロゲン組成を有する乳剤を用いると、各粒子の性質を均質にすることが容易である。また、ハロゲン化銀乳剤粒子内部のハロゲン組成分布については、ハロゲン化銀粒子のどの部分をとっても組成の等しい所謂均一型構造の粒子や、ハロゲン化銀粒子内部のコア(芯)とそれを取り囲むシェル(殻)(一層または複数層)とでハロゲン組成の異なる所謂積層型構造の粒子あるいは、粒子内部もしくは表面に非層状にハロゲン組成の異なる部分を有する構造(粒子表面にある場合は粒子のエッジ、コーナーあるいは面上に異組成の部分が接合した構造)の粒子などを適宜選択して用いることができる。高感度を得るには、均一型構造の粒子よりも後二者のいずれかを用いることが有利であり、圧力カ

ブリの発生を抑制する上からも好ましい。ハロゲン化銀粒子が上記のような構造を有する場合には、ハロゲン組成において異なる部分の境界部は、明確な境界であっても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であっても良く、また積極的に連続的な構造変化を持たせたものであっても良い。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったもの）は、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $2\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.15\ \mu\text{m}$ ～ $1.5\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。また、それらの粒子サイズ分布は変動係数（粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの）20%以下、好ましくは15%以下の所謂単分散が好ましい。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体あるいは八面体のような規則的な(regular)結晶形を有するもの、球状、板状など

のような変則的な(irregular)結晶形を有するもの、あるいはこれらの複合形を有するものを用いることができる。また、平板状粒子でもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、潜像が主として粒子表面に形成される所謂表面潜像型乳剤、あるいは潜像が主として粒子内部に形成される所謂内部潜像型乳剤のいずれのタイプのものであっても良い。

本発明で利用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(RD) No 17643 (1978年12月)、22～23頁、"I. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)"、および同誌 No 18716 (1979年11月)、648頁、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P. Glafkides, Chimie et Physique Photographique, (Paul Montel, 1967))、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1966))、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V. L. Zelikman et al.,

Making and Coating Photographic Emulsion, (Focal Press, 1964))などに記載された方法を用いて調製することができる。

米国特許第3,574,628号、同3,655,394号および英国特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。

また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gutof, Photographic Science and Engineering)、第14巻 248～257頁(1970年);米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号および英国特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、相状構造をなしていてもよい。また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダン銀、酸化鉛など

のハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。

また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、その乳剤粒子形成もしくは物理熟成の過程において種々の多価金属イオン不純物を導入することができる。使用する化合物の例としては、カドミウム、亜鉛、鉛、銅、タリウムなどの塩、あるいは第Ⅷ族元素である鉄、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの塩もしくは錯塩を挙げることができる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤の物理熟成、化学熟成および分光増感工程で使用される添加剤は、リサーチ・ディスクロージャー No 17643、同 No 18716 および同 No 307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明に使

用できる公知の写真用添加剤も上記の3つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤、23～24頁		648頁右欄	866～868頁
強色増感剤		～649頁右欄	
4. 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
5. かぶり防止剤、安定剤	24～25頁	649頁右欄	868～870頁
6. 光吸収剤、フィルター	25～26頁	649頁右欄	873頁
染料、紫外線吸収剤		～650頁左欄	
7. ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左欄	872頁
		～右欄	
8. 色素画像安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
9. 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874～875頁

同4,401,752号、同4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許第1,425,020号、同1,476,760号、米国特許第3,973,968号、同4,314,023号、同4,511,649号、欧州特許第249,473A号等に記載のものが好ましい。

本発明のカプラーは、色再現性の観点から、形成される発色色素の極大吸収波長が短波側に位置し、かつ500nmを超える長波長領域における吸収がシャープに減少するイエローカプラーを併用するとよい。このようなイエローカプラーとしては、例えば特開昭63-123047号や特開平1-173499号に記載されている。

マゼンタカプラーとしては、5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4,310,619号、同4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同3,725,067号、RD誌No.24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、RD誌No.24230(1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4,50

10. バインダー	26頁	651頁左欄	873～874頁
11. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
12. 塗布助剤	26～27頁	650頁右欄	875～876頁
表面活性剤			
13. スタチック防止剤	27頁	650頁右欄	876～877頁
14. マット剤			878～879頁

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許4,411,987号や同4,435,503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することもできる。

本発明には種々のカラーカプラーを併用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー(RD) No.17643、VII-C～G及び同No.307105、VII-C～Gに記載された特許に記載されている。

イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3,933,051号、同4,022,620号、同4,326,024号、

0,630号、同4,540,654号、同4,556,630号、国際公開WO88/04795号等に記載のものが特に好ましい。

本発明において併用できるシアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4,052,212号、同4,146,396号、同4,228,233号、同4,296,200号、同2,369,929号、同2,801,171号、同2,772,162号、同2,895,826号、同3,772,002号、同3,758,308号、同4,334,011号、同4,327,173号、西独特許公開第3,329,729号、欧州特許第121,365A号、同249,453A号、米国特許第3,446,622号、同4,333,999号、同4,775,616号、同4,451,559号、同第4,427,767号、同第4,690,889号、同4,254,212号、同4,296,199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。

また、発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーを用いてもよく、リサーチ・ディスクロージャーNo.17643のVII-G項、米国特許第4,163,670号、特公昭57-39413号、米国特許第

4,004,929号、同4,138,258号、英国特許第1,146,368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4,774,181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第4,777,120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4,366,237号、英国特許第2,125,570号、欧州特許第96,570号、西独特許(公開)第3,234,533号に記載のものが好ましい。

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は米国特許第3,451,820号、同4,080,211号、同4,367,282号、同4,409,320号、同4,576,910号、英国特許第2,102,173号等に記載されている。

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出するカプラーもまた本発明で使用できる。現像抑制剤を放出するD I Rカプラーは、前述のR D誌No 17643、VII～F項に記載された特許、特開昭

57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、米国特許第4,248,962号、同4,782,012号に記載されたものが好ましい。

現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2,097,140号、同2,131,188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。

その他、本発明の感光材料に併用できるカプラーとしては、米国特許第4,130,427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4,283,472号、同4,338,393号、同4,310,618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950号、同62-24252号等に記載のD I Rレドックス化合物放出カプラー、D I Rカプラー放出カプラー、D I Rカプラー放出レドックス化合物もしくはD I Rレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173,302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、R D誌No 11449号、同誌No 24241号、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カプラー、米国特許第4,553,477号等に記載のリガンド放出カプラー、

特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第4,774,181号に記載の蛍光色素を放出するカプラー等が挙げられる。

併用しうるカラーカプラーの標準的な使用量は感光性ハロゲン化銀1モル当り0.001～1モルの範囲であり、好ましくはイエローカプラーでは、0.01～0.5モル、マゼンタカプラーでは、0.003～0.3モル、シアンカプラーでは、0.002～0.3モルである。

これらの併用できるカプラーは、前記の種々の公知分散法で感光材料に導入できる。

本発明の感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

本発明の感光材料には、種々の褪色防止剤を用いることができる。シアン、マゼンタ及び／又はイエロー画像用の有機褪色防止剤としてはハイドロキノン類、6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシシマラン類、スピロクロマン類、p-ア

ルコキシフェノール類、ビスフェノール類を中心としたヒンダードフェノール類、没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン類、アミノフェノール類、ヒンダードアミン類およびこれら各化合物のフェノール性水酸基をシリル化、アルキル化したエーテルもしくはエステル誘導体が代表例として挙げられる。また、(ビスサリチルアルドキシマト)ニッケル錯体および(ビス-N,N-ジアルキルジチオカルバト)ニッケル錯体に代表される金属錯体なども使用できる。

有機褪色防止剤の具体例としては、米国特許第2,360,290号、同2,418,613号、同2,700,453号、同2,701,197号、同2,728,659号、同2,732,300号、同2,735,765号、同3,982,944号、同4,430,425号、英国特許第1,363,921号、米国特許第2,710,801号、同2,816,028号等に記載のハイドロキノン類；米国特許第3,432,300号、同3,573,050号、同3,574,627号、同3,698,909号、同3,764,337号、特開昭52-152225号等に記載の6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシクロマン類、

スピロクロマン類；米国特許第4,360,589号に記載のスピロインダン類；米国特許第2,735,765号、英国特許第2,066,975号、特開昭59-10539号、特公昭57-19765号等に記載のp-アルコキシフェノール類；米国特許第3,700,455号、同4,228,235号、特開昭52-72224号、特公昭52-6623号等に記載のヒンダードフェノール類；米国特許第3,457,079号に記載の没食子酸誘導体；米国特許第4,332,886号に記載のメチレンジオキシベンゼン類、特公昭56-21144号記載のアミノフェノール類；米国特許第3,336,135号、同4,268,593号、英国特許第1,326,889号、同1,354,313号、同1,410,846号、特公昭51-1420号、特開昭58-114036号、同59-53846号、同59-78344号等に記載のヒンダードアミン類；米国特許第4,050,938号、同4,241,155号、英国特許第2,027,731(A)号等に記載の金属錯体等が挙げられる。これらの化合物は、それぞれ対応するカラーカプラーに対し通常5ないし100重量%をカプラーと共乳化して感光層に添加することにより、目的を達成することができる。

なかでも前記のアリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物が好ましい。

本発明の感光材料の乳剤層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイド単独あるいはゼラチンと共に用いることができる。

本発明においてゼラチンは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらでもよい。ゼラチンの製法の詳細はアーサー・ヴァイス著、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン（アカデミック・プレス、1964年発行）に記載がある。

本発明の感光材料中には、特開昭63-257747号、同62-272248号および特開平1-80941号に記載の1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、n-ブチルp-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3,5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール等の各種の防腐剤もしくは防

シアン色素像の熱および特に光による劣化を防止するためには、シアン発色層およびそれに隣接する両側の層に紫外線吸収剤を導入することがより効果的である。

紫外線吸収剤としては、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば米国特許第3,533,794号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（例えば米国特許第3,314,794号や同3,352,681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物（例えば特開昭46-2784号に記載のもの）、ケイ皮酸エステル化合物（例えば米国特許第3,705,805号、同3,707,395号に記載のもの）、ブタジエン化合物（米国特許第4,045,229号に記載のもの）、あるいはベンズオキサゾール化合物（例えば米国特許第3,406,070号や同4,271,307号に記載のもの）を用いることができる。紫外線吸収性のカプラー（例えば $\alpha$ -ナフトール系のシアン色素形成カプラー）や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

微剤を添加することが好ましい。

本発明の感光材料が直接ポジカラー感光材料の場合には、リサーチ・ディスクロージャー誌No22534(1983年1月)に記載のようなヒドラジン系化合物や四級複素環化合物の如き造核剤や、それら造核剤の効果を高める造核促進剤を使用することができる。

本発明に用いられる支持体としては通常、写真感光材料に用いられているセルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルムや反射型支持体を使用できる。本発明の目的にとっては、反射支持体の使用がより好ましい。

本発明で好ましく使用することのできる「反射支持体」とは、反射性を高めてハロゲン化銀乳剤層に形成された色素画像を鮮明にするものをいい、このような反射支持体には、支持体上に酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等の光反射物質を分散含有する疎水性樹脂を被覆したものや光反射性物質を分散含有する疎水性樹



脂を支持体として用いたものが含まれる。例えば、バライタ紙；ポリエチレン被覆紙；ポリプロピレン系合成紙；反射層を併設した或は反射性物質を併用する透明支持体（例えばガラス板、ポリエチレンテレフタレート、三酢酸セルロースあるいは硝酸セルロースなどのポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、塩化ビニル樹脂等）が挙げられる。

本発明に従った感光材料は、前記のR D誌No 17643の28～29頁、および同誌No 18716の615左欄～右欄に記載された通常の方法によって現像処理することができる。例えば、カラー現像処理として、発色現像処理工程・脱銀処理工程・水洗処理工程が行われる。反転現像処理を行う場合には、黒白現像処理工程・水洗又はリンス処理工程・反転処理工程・カラー現像処理工程が行われる。脱銀処理工程では、漂白液を用いた漂白工程と定着液を用いた定着工程の代わりに、漂白定着液を用いた漂白定着処理工程を行うこともできるし、漂

白処理工程、定着処理工程、漂白定着処理工程を任意の順に組み合わせてもよい。水洗処理工程のかわりに安定化工程を行ってもよいし、水洗処理工程の後に安定化工程を行ってもよい。また発色現像、漂白、定着を1浴中で行う1浴現像漂白定着処理液を用いたモノバス処理工程を行うこともできる。これらの処理工程に組み合わせて、前硬膜処理工程、その中和工程、停止定着処理工程、後硬膜処理工程、調整工程、補力工程等を行ってもよい。上述の工程間には任意に中間水洗工程を設けてもよい。これら処理において発色現像処理工程の代わりにいわゆるアクチベータ処理工程を行ってもよい。

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、芳香族第一級アミン誘導体を発色現像主薬として含有するアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては、3-メチル-4-アミノ-N-エチルアニリン、

3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤；塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N,N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類

の如き各種保恒剤；エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤；ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤；色素形成カプラー；競争カプラー；1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬；ナトリウムボロンハイドライドやヒドラジン系化合物のような造核剤；粘性付与剤；アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤（例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N, N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(o-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩）；4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジスルホスチルベン系化合物のような蛍光増白剤；ア

ルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸のような各種界面活性剤等を添加することができる。

本発明における発色現像液には実質的にベンジルアルコールを含有しないことが好ましい。実質的にベンジルアルコールを含有しないとは、好ましくは  $2\text{ ml}/\ell$  以下、より好ましくは  $0.5\text{ ml}/\ell$  以下、最も好ましくは含有しない場合である。

本発明における発色現像液には実質的に亜硫酸イオンを含有しないことが好ましい。実質的に亜硫酸イオンを含有しないとは、好ましくは  $3.0 \times 10^{-3}$  モル/ $\ell$  以下、更に好ましくは含有しない場合である。

本発明における発色現像液には実質的にヒドロキシルアミンを含有しないことが好ましい。実質的にヒドロキシルアミンを含有しないとは、好ましくは  $5.0 \times 10^{-3}$  モル/ $\ell$  以下、更に好ましくは含有しない場合である。本発明における発色現像液には、ヒドロキシルアミン以外の有機保恒剤（例えば、ヒドロキシルアミン誘導体やヒドラジ

ン誘導体）を含有することが好ましい。

これらの発色現像液の pH は 9 ～ 12 であることが一般的である。

またカラー反転現像処理としては、一般的に、黑白現像処理工程、水洗又はリンス処理工程、反転処理工程、カラー現像処理工程が行われる。反転処理工程としては、カブラセ剤を含有する反転浴を用いたり、光反転処理であってもよい。また上記カブラセ剤を発色現像液に含有させて反転処理工程を省略してもよい。

黑白現像処理に用いられる黑白現像液は、通常知られている黑白写真感光材料の処理に用いられるものであり、一般に黑白現像液に添加される各種の添加剤を含有せしめることができる。

代表的な添加剤としては、1-フェニル-3-ピラゾリドン、N-メチル-p-アミノフェノール及びハイドロキノンのような現像主薬；亜硫酸塩のような保恒剤；酢酸、ホウ酸のような水溶性の酸のからなる pH 緩衝剤；水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのようなアルカリ

となる pH 緩衝剤又は現像促進剤；臭化カリウムや 2-メチルベンツイミダゾール、メチルベンツチアゾールのような無機性もしくは有機性の現像抑制剤；エチレンジアミン四酢酸、ポリリン酸塩のような硬水軟化剤；アスコルビン酸、ジエタノールアミンのような酸化防止剤；トリエチレングリコール、セロソルブのような有機溶剤；微量の沃化物やメルカプト化合物のような表面過現像防止剤等を挙げることができる。

またこれらの現像液の補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。このように処理槽の空気との接触面積を小さくする方法としては、処理槽の写真処理液面に浮き蓋等の遮蔽物を設ける方法を挙げることができる。この技術は、発色現像及び黑白現像の両工程のみならず、後続の全ての工程において適用することが好ましい。また、再生手段等の現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

発色現像処理の時間は、通常 2 ～ 5 分の間で設定されるが、高温高 pH とし、かつ発色現像主薬を高濃度に使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

発色現像後の写真乳剤層は、脱銀処理される。脱銀処理は、漂白処理と定着処理を個別に行なわれてもよいし、同時に行なわれてもよい（漂白定着処理）。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後に漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後に漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。本発明においては発色現像後に直ちに漂白定着処理すると本発明の効果において有効である。

漂白液や漂白定着液に用いられる漂白剤としては、例えば鉄（Ⅲ）などの多価金属の化合物；過酸類；キノン類；鉄塩等があげられる。代表的漂白剤としては、塩化鉄；フェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄（Ⅲ）の有機鉄塩（例えばエチレン

ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸などのアミノポリカルボン酸類などの金属錯塩)；過硫酸塩などを挙げることができる。これらのうちアミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩が本発明の効果を有効に発揮する観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液は、3.5～8のpHで使用される。

漂白液や漂白定着液には、臭化アンモニウムや塩化アンモニウムのような再ハロゲン化剤；硝酸アンモニウムのようなpH緩衝剤；硫酸アンモニウムのような金属腐食防止剤など公知の添加剤を添加することができる。

漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数(pKa)が2～5.5である化合物で、具体的には酢酸、プロピオン酸などが好ましい。

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例としては、米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、同2,059,988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-28426号、リサーチ・ディスクロージャーNo17129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1,127,715号、特開昭58-16235号に記載の沃化物塩；西独特許第966,410号、同2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号の記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-42434号、同49-59644号、同53-94927号、同54-35727号、同55-26506号、同58-163940号記載の化合物；臭化物イオン

定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等を挙げることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩とチオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素などの併用も好ましい。

定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294769A号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類(例えば、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、N, N, N', N'-エチレンジアミンテトラホスホン酸)の添加が好ましい。

定着液や漂白定着液には、更に、各種の蛍光増白剤；消泡剤；界面活性剤；ポリビニルピロリドン；メタノール等を含有させることができる。

等が挙げられる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感光材料中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分～3分である。また、処理温度は25℃～50℃、好ましくは35℃～45℃である。

脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。

本発明の感光材料は、脱銀処理後に水洗工程を経るのが一般的である。水洗工程に代り、安定工程を行ってもよい。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。また、撮影用カラー感光材料の処理に代表される色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を最終浴として使用するような水洗工程—安定工程を行ってもよい。

水洗液及び安定化液には、無機リン酸、ポリアミノカルボン酸、有機アミノホスホン酸のような硬水軟化剤；イソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤；Mg塩、Al塩、Bi塩のような金属塩；界面活性剤；硬膜剤；殺菌剤などを含有させることができる。

水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲

に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers, 第64巻、P.248～253（1955年5月号）に記載の方法で求めることができる。また、特開昭62-288838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。

水洗水のpHは、4～9であり、好ましくは5～8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。

安定化液に用いることができる色素安定化剤としては、ホルマリンやグルタルアルデヒドなどのアルデヒド類、ジメチロール尿素などのN-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸付加物を挙げることができる。また安定化液には、その他ホウ酸、水酸化ナトリウムのようなpH調節用緩衝剤；1-ヒドロキ

シエチリデン-1，1-ジホスホン酸、エチレンジアミン四酢酸のようなキレート剤；アルカノールアミンのような硫化防止剤；蛍光増白剤；防霉剤などを含有させることができる。

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

本発明の感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良く、内蔵するには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば、米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同3,342,599号、R D誌No14,850号及び同誌No15,159号記載のシッフ塩基型化合物、同誌No13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

本発明の感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物

は特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号等に記載されている。

本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

（実施例）

以下に実施例をもって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

〔試料101の作製〕

三酢酸セルロースフィルムベース上に以下に示す層構成の試料101を作製した。第1層塗布液は下記のように調製した。

（第1層塗布液の調製）

シアンカプラー（A-I）1.01g、およびジブチルフタレート1.06gとを10.0ccの酢酸エチルに加え完全に溶解した。このカプラーの酢酸エチル溶液を42gの10%ゼラチン水溶液（5g/lのド

デシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む)に加えて、ホモジナイザーで乳化分散を行なった。乳化分散後、蒸留水を加え全量を 100 g とした。この乳化分散物 100 g と高塩化銀乳剤 8.2 g (臭化銀含量 0.5 モル%) とを混合溶解し、以下に示す組成となるように第一層塗布液を調製した。ゼラチン硬膜剤としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。

(層構成)

以下に各層の層構成を示す。

#### 支持体

三酢酸セルロースフィルム

#### 第1層(乳剤層)

高塩化銀乳剤	銀換算で	0.32 g / m <sup>2</sup>
ゼラチン		2.60 g / m <sup>2</sup>
シアンカブラー(A-I)		0.49 g / m <sup>2</sup>
ジブチルフタレート		0.52 g / m <sup>2</sup>

#### 第2層(保護層)

ゼラチン	1.60 g / m <sup>2</sup>
------	-------------------------

短波側の裾切 =  $\frac{540\text{nm における吸収濃度}}{\text{最大吸収波長における吸収濃度}}$   
れの度合い

結果を第1表にまとめて記す。

処 理 工 程	温 度	時 間
カラー現像	38℃	45 秒
漂白定着	35℃	45 秒
リンス ①	35℃	30 秒
リンス ②	35℃	30 秒
リンス ③	35℃	30 秒
乾 燥	80℃	60 秒

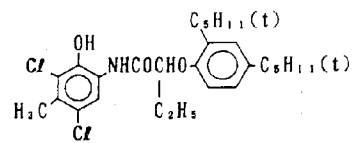
(リンス③→①への3タンク向流方式とした。)

各処理液の組成は以下の通りである。

#### カラー現像液

水	800 ml
エチレンジアミン-N, N, N	
ーテトラメチレンホスホン酸	3.0 g
トリエタノールアミン	8.0 g
塩化カリウム	3.1 g
臭化カリウム	0.015g
炭酸カリウム	25 g

#### シアンカブラー(A-I)



[試料102~107の作製]

試料101において、シアンカブラー(A-I)の替わりに、第1表に記すカブラーをシアンカブラー(A-I)と等モル置き換えた以外、試料101と同様に作製した。

[色相の評価]

以上のように作製した試料 101~107 に、白光で階段ウェッジ露光を与えた後、以下に示す処理工程により現像処理を行なった。

現像処理後、最高濃度部分の分光吸収測定を行ない、次式で与えられる副吸収の大きさ、および短波側の裾切の度合いにより色相の評価を行なった。

副吸収の大きさ =  $\frac{420\text{nm における吸収濃度}}{\text{最大吸収波長における吸収濃度}}$

ヒドラジノ二酢酸	5.0 g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.0 g
蛍光増白剤(WHITEX-4, 住友化学製)	2.0 g
水を加えて	1000 ml
pH(水酸化カリウムを加えて)	10.05

#### 漂白定着液

水	400 ml
チオ硫酸アンモニウム溶液(700g/l)	100 ml
亜硫酸アンモニウム	45 g
エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム	55 g
エチレンジアミン四酢酸	3 g
臭化アンモニウム	30 g
硝酸(67%)	27 g

水を加えて	1000 ml
pH	6.2

#### リンス液

イオン交換水(カルシウム、マグネシウムは各

々 3 ppm 以下)。

第 1 表

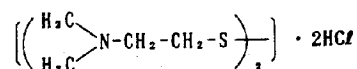
試料 No	カプラー	副吸収の 大きさ	短波側の スソ切れ	備考
101	A-1	0.177	0.166	比較例
102	例示カプラー (4)	0.106	0.129	本発明
103	例示カプラー (6)	0.105	0.128	"
104	例示カプラー (7)	0.101	0.125	"
105	例示カプラー (8)	0.109	0.132	"
106	例示カプラー (12)	0.107	0.134	"
107	例示カプラー (15)	0.108	0.133	"

第 1 表より明らかなように本発明のカプラーは副吸収が小さく、また短波側のスソ切れが良好な色素を生成することがわかる。

## 実施例 2

実施例 1 において高塩化銀乳剤の替わりにヨウ臭化銀 (ヨウ化銀を 8.0 モル %) 乳剤を用いた以

亜硫酸ナトリウム	4.0
炭酸カリウム	30.0
臭化カリウム	1.4
沃化カリウム	1.5mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4
4-〔N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ〕-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5
水を加えて	1.0ℓ
pH	10.05
(漂白液)	(単位 g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0
臭化アンモニウム	100.0
硝酸アンモニウム	10.0
漂白促進剤	0.005%



外実施例 1 と同様に試料を作製した。このようにして作製した試料を以下に示す処理工程により現像処理を行ない実施例 1 と同様の評価を行なった。

実施例 1 おける試料 101~107 で、乳剤を置き換えた試料をそれぞれ試料 201~207 とした。

結果を第 2 表にまとめて記す。

## 処 理 方 法

工程	処理時間	処理温度
発色現像	3 分 15 秒	38℃
漂 白	1 分 00 秒	38℃
漂白定着	3 分 15 秒	38℃
水 洗(1)	40 秒	35℃
水 洗(2)	1 分 00 秒	35℃
安 定	40 秒	38℃
乾 燥	1 分 15 秒	55℃

次に、処理液の組成を記す。

(発色現像液)	(単位 g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	3.0

アンモニア水 (27%)	15.0ml
水を加えて	1.0ℓ
pH	6.3

(漂白定着液)	(単位 g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	50.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	5.0

亜硫酸ナトリウム	12.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700g/ℓ)	240.0ml

アンモニア水 (27%)	6.0ml
水を加えて	1.0ℓ
pH	7.2

## (水洗液)

水道水を H 型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライト I R-120B) と、OH 型強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライト I R A-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン

濃度を3mg/ℓ以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/ℓと硫酸ナトリウム0.15g/ℓを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にある。

(安定液) (単位g)

ホルマリン (37%) 2.0ml

ポリオキシエチレン-p-モノノ

ニルフェニルエーテル (平均重

合度10) 0.3

エチレンジアミン四酢酸二ナトリ

ウム塩 0.05

水を加えて 1.0ℓ

pH 5.0~8.0

第2表

試料 No	カプラー	副吸収の 大きさ	短波側の スソ切れ	備考
201	A-1	0.178	0.132	比較例
202	例示カプラー (4)	0.107	0.109	本発明
203	例示カプラー (6)	0.105	0.108	"

水	洗	2分	"
反	転	2分	"
発色現像		6分	"
調	整	2分	"
漂	白	6分	"
定	着	4分	"
水	洗	4分	"
安	定	1分	常温
乾	燥		

処理液の組成は以下のものを用いた。

#### 第一現像液

水	700ml
ニトリロー-N, N, N-トリメチレ	
ンホスホン酸・五ナトリウム塩	2g
亜硫酸ナトリウム	20g
ハイドロキノン・モノスルフォネー	
ト	30g
炭酸ナトリウム (一水塩)	30g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒ	
ドロキシメチル-3-ピラゾリド	

第2表 (続き)

試料 No	カプラー	副吸収の 大きさ	短波側の スソ切れ	備考
204	例示カプラー (7)	0.101	0.107	"
205	例示カプラー (8)	0.110	0.112	"
206	例示カプラー (12)	0.111	0.113	"
207	例示カプラー (15)	0.109	0.110	"

第2表より明らかなように本発明のカプラーは副吸収が小さく又、短波側のスソ切れが良好な色素を生成することがわかる。

#### 実施例3

実施例2において処理工程のみ以下に示す方法で行なった以外実施例2と同様に試験、評価を行なった。

結果を第3表にまとめて記す。

#### 処理工程

工程	時間	温度
第一現像	6分	38℃

ン	2g
臭化カリウム	2.5g
チオシアン酸カリウム	1.2g
沃化カリウム (0.1% 溶液)	2ml
水を加えて	1000ml
pH	9.60

#### 反転液

水	700ml
ニトリロー-N, N, N-トリメチレ	
ンホスホン酸・五ナトリウム塩	3g
塩化第1スズ (二水塩)	1g
p-アミノフェノール	0.1g
水酸化ナトリウム	8g
氷酢酸	15ml
水を加えて	1000ml
pH	6.00

#### 発色現像液

水	700ml
ニトリロー-N, N, N-トリメチレ	
ンホスホン酸・五ナトリウム塩	3g

亜硫酸ナトリウム	7 g	氷酢酸	3ml
第3リン酸ナトリウム (12水塩)	36 g	水を加えて	1000ml
臭化カリウム	1 g	pH	6.60
沃化カリウム (0.1% 溶液)	90ml	<u>漂白液</u>	
水酸化ナトリウム	3 g	水	800ml
シトラジン酸	1.5 g	エチレンジアミン四酢酸ナトリウム (二水塩)	2 g
N-エチレン-N-( $\beta$ -メタンス ルフォンアミドエチル)-3-メ チル-4-アミノアニリン・硫酸 塩	11 g	エチレンジアミン四酢酸鉄 (Ⅲ) アンモニウム (二水塩)	120 g
3, 6-ジチアオクタン-1, 8- ジオール	1 g	臭化カリウム	100 g
水を加えて	1000ml	水を加えて	1000ml
pH	11.80	pH	5.70
<u>調整液</u>		<u>定着液</u>	
水	700ml	水	800ml
亜硫酸ナトリウム	12 g	チオ硫酸ナトリウム	80.0 g
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム (二水塩)	8 g	亜硫酸ナトリウム	5.0 g
チオグリセリン	0.4ml	重亜硫酸ナトリウム	5.0 g
		水を加えて	1000ml
		pH	6.60
		<u>安定液</u>	

水	800ml
ホルマリン (37重量%)	5.0 g
富士ドライウエル (富士写真フイル ム糊製界面活性剤)	5.0ml
水を加えて	1000ml
pH	7.0

第3表

試料 No	カプラー	副吸収の 大きさ	短波側の スソ切れ	備考
201	A-1	0.177	0.167	比較例
202	例示カプラー (4)	0.107	0.129	本発明
203	例示カプラー (6)	0.105	0.128	"
204	例示カプラー (7)	0.101	0.125	"
205	例示カプラー (8)	0.109	0.132	"
206	例示カプラー (12)	0.107	0.133	"
207	例示カプラー (15)	0.107	0.132	"

第3表より明らかなように本発明のカプラーは副吸収が小さく又、短波側のスソ切れが良好な色素を生成することがわかる。

## 実施例4

ハロゲン化銀カラー感光材料として、欧州特許EP 0,355,660A2号 (対応：特開平2-139544号、US S.N. 07/393,747) 公報の実施例2に記載の試料No214 (多層カラーペーパー) を使用した。ただし、ビスフェノール化合物として該公報に記載のⅢ-23の替りにⅢ-10を、又、イエローカプラー(ExY)、画像安定化剤(Cpd-8)、溶媒(Solv-6)、オキシノール染料として、それぞれ下記の化合物に変更し、更に、防腐剤(防菌防霉剤)として下記の化合物を使用し、第5層のシアンカプラーとして、例示カプラー(4)、(6)、(7)、(8)、(12)、(15)に等モルでおきかえた。



